

8.W2053-01

WHITE ALIPHATIC POLYESTER FILM

Patent number: JP2001049003
Publication date: 2001-02-20
Inventor: ITO KATSUYA; SASAKI YASUSHI
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
- international: *B32B27/36; C08J5/18; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/04; B32B27/36; C08J5/18; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/00; (IPC1-7): C08J5/18; B32B27/36; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/04*
- european:
Application number: JP19990226727 19990810
Priority number(s): JP19990226727 19990810

Report a data error here

Abstract of JP2001049003

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject film useful for wrapping applications which is excellent in printing clarity, manual cuttability and twist fixability by constituting the film from a polymer having an aliph. polyester as the main component, and by making the film have a specific light transmittance. **SOLUTION:** This film is constituted from a polymer comprising, as the main component, an aliph. polyester having a main repeating unit represented by the formula: O-CHR-CO, pref. a polylactic acid. The film is made to have a light transmittance of $\leq 50\%$. In the formula, R is H or a 1-3 C alkyl. Preferably, the film is at least uniaxially stretched to be oriented. The stretching temp. is pref. in the range from the glass transition temp. of the polymer to the temperate $+50$ deg.C. The film pref. comprises inactive particles which are inorg. particles and/or org. particles inside the film. As the particles, exemplified are TiO₂, CaCO₃, BaSO₄, ZnO, SiO₂, talc, kaolin, PS particles, zeolites, or the like. Furthermore, a coated layer is formed at least on one surface of the film, as necessary.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49003

(P2001-49003A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 5/18	CFD	C 0 8 J 5/18	CFD 4 F 0 7 1
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36	4 F 1 0 0
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
5/00		5/00	
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)			
(21) 出願番号	特願平11-226727	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成11年8月10日 (1999.8.10)	(72) 発明者	伊藤 勝也 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	佐々木 靖 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 白色脂肪族ポリエステル系フィルム

(57) 【要約】

【課題】 包装用、印刷用などの基材として有用な、印刷鮮明性、手切れ性およびひねり固定性に優れる脂肪族ポリエステル系フィルムを提供する。

【解決手段】 主たる繰返し単位が一般式 $-O-CH_2-CH_2-O-$ (Rは水素または、炭素数1～3のアルキル基を示す) である脂肪族ポリエステルを主成分とするポリマーからなり、光線透過率が50%以下であることを特徴とする白色脂肪族ポリエステル系フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる繰返し単位が一般式 —O—CHR—CO— （Rは水素、または炭素数1～3のアルキル基）である脂肪族ポリエステルを主成分とするポリマーからなり、光線透過率が50%以下であることを特徴とする白色脂肪族ポリエステル系フィルム。

【請求項2】 前記脂肪族ポリエステルがポリ乳酸であることを特徴とする請求項1記載の白色脂肪族ポリエステル系フィルム。

【請求項3】 前記フィルムが少なくとも1軸に配向していることを特徴とする請求項1または2記載の白色脂肪族ポリエステル系フィルム。

【請求項4】 前記フィルム内部に無機粒子及び／又は有機粒子を含有することを特徴とする請求項1乃至3記載の白色脂肪族ポリエステル系フィルム。

【請求項5】 前記フィルムの少なくとも片面に塗布層を設けることを特徴とする請求項1乃至4記載の白色脂肪族ポリエステル系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、脂肪族ポリエステル系樹脂からなるフィルムであり、さらに詳しく言えば生鮮食品、加工食品、医薬品、医療機器、電子部品等の包装用フィルムやテープ用において重要な特性である、印刷鮮明性、手切れ性およびひねり性に優れ、かつ包装用やテープ用として有用な脂肪族ポリエステル系フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリ乳酸をはじめとする脂肪族ポリエステルフィルムは自然環境下に棄却された場合に分解すること、例えばポリ乳酸フィルムは土壌中において自然に加水分解したのち微生物によって無害な分解物となることを特徴として開発されてきた。このようなフィルムとして、ポリ乳酸系重合体からなり、面配向度 ΔP が 3.0×10^{-1} 以上であり、かつフィルムを昇温したときの結晶化融解熱量 ΔH_m と昇温中の結晶化により発生する結晶化熱量 ΔH_c との差 $(\Delta H_m - \Delta H_c)$ が 20 J/g 以上である強度および熱寸法安定性に優れたフィルムが特開平7-207041号公報に記載されている。

【0003】しかしながら、自然界で分解させることを優先して開発を進めた結果、本来脂肪族ポリエステルが持つ優れた特性を十分に引き出すことができていなかった。すなわち、フィルムの配向・結晶化が進むことにより加水分解や微生物による分解が抑制されるために、強度や熱寸法安定性が不十分なものであった。

【0004】従来から手切れ性の優れたフィルムとしてはセロハンが知られている。セロハンはその優れた透明性と易切断性、ひねりしわ固定性などの特性により各種包装材料、粘着テープ用として重用されている。しか

し、一方ではセロハンは吸湿性を有するために特性が季節により変動し、一定の品質を供給することが困難であった。また、延伸されたポリエチレンテレフタレートフィルムは、強靱性、耐熱性、耐水性、透明性などの優れた特性に優れているが、包装用袋や粘着テープなどの支持体として使用した場合、切断しにくく、包装用袋の口を引き裂き難い欠点や、粘着テープが切りにくい欠点、及びひねり固定性が劣るためひねり包装用に用いることが出来ないという欠点があった。

【0005】前記手切れ性、ひねり固定性を解決する方法として、一軸方向に配向させたポリエステルフィルム（特公昭55-8551号）やジエチレングリコール成分などを共重合したもの（特公昭56-50629号）等が用いられている。

【0006】しかしながら、上記従来技術において一軸配向させる方法は、配向方向へは直線的に容易に切れるが配向方向以外には切れ難く、他成分を共重合させる方法はポリエチレンテレフタレートの本来の特性が損なわれるという欠点があった。

20 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の問題を解決し、包装用、印刷用などの基材として有用な、印刷鮮明性、手切れ性およびひねり固定性に優れた脂肪族ポリエステル系フィルムを提供する事を目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記のような状況に鑑みなされたものであって、上記の課題を解決することができた白色脂肪族ポリエステル系フィルムとは、以下の通りである。

30 【0009】1. 主たる繰返し単位が一般式 —O—CHR—CO— （Rは水素、または炭素数1～3のアルキル基）である脂肪族ポリエステルを主成分とするポリマーからなり、光線透過率が50%以下であることを特徴とする白色脂肪族ポリエステル系フィルム。

2. 前記脂肪族系ポリエステルがポリ乳酸であることを特徴とする前記1記載の白色脂肪族ポリエステル系フィルム。

40 3. 前記フィルムが少なくとも1軸に配向していることを特徴とする前記1または2記載の白色脂肪族ポリエステル系フィルム。

4. 前記フィルム内部に無機粒子及び／又は有機粒子を含有することを特徴とする前記1乃至3記載の白色脂肪族ポリエステル系フィルム。

5. 前記フィルムの少なくとも片面に塗布層を設けることを特徴とする前記1乃至4記載の白色脂肪族ポリエステル系フィルム。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明で使用する脂肪族ポリエステルは、一般式 —O—CHR—CO— （Rは水素、または炭素数1～3のアルキル基）を主たる繰返し単位と

する。このような脂肪族ポリエステルとしては、例えばポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(2-オキシ酪酸)等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、場合によっては、これらの単独でも良く、或いは混合物、共重合体を使用してもかまわない。ポリマー中に不斉炭素を有する物は、L-体、DL-体、D-体といった光学異性体が存在するが、それらのいずれでも良く、また、それら異性体の混合物でも良い。これらフィルムの素材となる上述したポリマーは、対応する α -オキシ酸の脱水環状エステル化合物を開環重合する等公知の方法で製造される。

【0011】本発明において、前記脂肪族ポリエステル系樹脂の還元粘度(η_{sp}/C)は0.50以上2.50以下であることが好ましい。還元粘度が0.50未満であると、製膜時の破断が多く、さらに得られたフィルムの物性が著しく劣り、且つ、分解速度が速すぎ本発明の目的を達しにくい。一方、還元粘度が2.5より大きいと得られるフィルムの手切れ性、ひねり性が低下するのみならず、熔融粘度が高くなるため熔融押し出しが困難になるという問題が生じやすい。さらに好ましい還元粘度の範囲は、0.50以上2.0以下、より好ましくは0.50以上1.80以下である。

【0012】また、本発明の脂肪族ポリエステル系フィルムは光線透過率が50%以下であることが必要であり、好ましくは30%以下、特に好ましくは20%以下である。前記フィルムの光線透過率を50%以下とするための方法は、特に限定されるものではない。例えば、表面に塗料を塗る方法、紙や不織布などを貼る方法、フィルム内部に無機粒子及び/又は有機粒子などの不活性粒子を含有させる方法、またはフィルム内部に多数の空洞を含有させる方法などが挙げられる。なかでも、フィルム内部に無機粒子及び/又は有機粒子などの不活性粒子を含有させる方法及び/又は多数の空洞を含有させる方法を適用することが好ましい。

【0013】フィルム内部に含有させる無機粒子及び/又は有機粒子などの不活性粒子は、特に限定されるものではないが、脂肪族ポリエステルとの屈折率の差が大きな、二酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化亜鉛、二酸化珪素、炭酸マグネシウム、炭酸ストロンチウム、酸化アルミニウム、タルク、カオリン、ゼオライト、ベンゾグアナミン粒子、ポリスチレン粒子およびこれらの2次凝集体などの不活性な粒子を一種類または二種類以上用いることができる。

【0014】フィルム内部に多数の空洞を含有させるためには、例えば、脂肪族ポリエステルに非相溶性の熱可塑性樹脂を押し出し機で混合、分散させ、冷却ドラム上にキャストして未延伸シートを得、次いで少なくとも1軸以上に延伸する方法が挙げられる。未延伸シートを少なくとも1軸以上に延伸することにより、脂肪族ポリエステルと非相溶性の熱可塑性樹脂との界面で剥離が起

り、フィルム中に空洞が多数発生する。前記非相溶性の熱可塑性樹脂としては、延伸時にフィルム内部に空洞を形成する樹脂であれば何ら制限されず任意であるが、ポリオレフィン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、セルロース系樹脂等が挙げられる。その中でも、特にポリスチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン系樹脂が好適である。

【0015】また、脂肪族ポリエステル中に有機粒子及び/または無機粒子などの前記記載の不活性粒子を含有させ、冷却ドラム上にキャストして未延伸シートを得、次いで少なくとも1軸以上に延伸する方法によっても、フィルム内部に多数の空洞を含有させることができる。

【0016】前記重合体混合物には、必要に応じて、着色剤、耐光剤、蛍光剤、帯電防止剤などを添加してもよい。

【0017】前記重合体混合物を熔融押し出し成形する方法は、公知のT-ダイ法、インフレーション法等が適用でき、これらの方法により未延伸シートを得ることができる。押し出し温度は、用いるポリマーの融解温度(T_m) $\sim T_m + 70^\circ\text{C}$ の範囲、より好ましくは、 $T_m + 20 \sim T_m + 50^\circ\text{C}$ の範囲である。押し出し温度が低すぎると押し出し安定性が得難く、また過負荷に陥りやすい。また逆に高すぎるとポリマーの分解が激しくなるので好ましくない。本発明で用いる押し出し機のダイは、環状または線状のスリットを有するものでよい。ダイの温度は押し出し温度範囲と同じ程度で良い。

【0018】こうして得た重合体混合物からなる未延伸シートを、少なくとも1軸方向に延伸することが好ましい。本発明の脂肪族ポリエステル系フィルムは、二軸延伸後に熱固定されたフィルムであることがさらに好ましく、公知の方法で製膜し延伸され製造される。

【0019】未延伸シートの二軸延伸は、一軸目の延伸と二軸目の延伸を逐次に行っても、同時に行っても良い。その方法は速度差をもったロール間での延伸(ロール延伸)やクリップに把持して拡げていくことによる延伸(テンター延伸)や空気圧によって拡げることによる延伸(インフレーション延伸)などいずれでも構わない。しかし、機械的特性などから考えると、最初にフィルムの流れ方向にあたる縦方向に延伸し、次に横方向に延伸する逐次2軸延伸が好ましい。この縦、横方向の順に延伸する逐次2軸延伸を例にとって具体的に説明するが、後述のフィルム特性を満足するものであれば以下の方法に限定されるものではない。

【0020】延伸温度は、用いるポリマーのガラス転移温度(T_g) $\sim T_g + 50^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。さらに好ましくは $T_g + 10 \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ の範囲である。延伸温度が T_g 以下では延伸が困難であり、 $T_g + 50^\circ\text{C}$ を越えると厚み均一性や得られたフィルムの機械的強度が低下し好ましくない。

10

20

30

40

50

【0021】縦、横の延伸は1段階でも多段階に分けて行っても良いが、それぞれの延伸方向に最終的には少なくとも3倍以上、更に好ましくは、3.5倍以上、また縦・横面積倍率で9倍以上、更に好ましくは1.2倍以上延伸することが厚みの均一性や機械的性質の点から好ましい。縦、横延伸比がそれぞれ3倍以下、また面積倍率が9倍以下では、厚み均一性の良いフィルムは得るのが困難になり、また機械的強度等の物性の十分な向上が得られにくい。

【0022】縦延伸はロール延伸が好ましく、縦延伸時のシートの加熱方法は、加熱ロールでも、赤外線による加熱でも、またその他の方法でも構わない。また予熱、延伸ロールの任意の場所にガイドロールまたはニップロールを用いてもよい。また、横延伸はテンター延伸が望ましい。

【0023】本発明においては、好ましくは延伸終了後に130℃～T_m、さらに好ましくは140～160℃でフィルムを熱処理する。この時、縦及び／又は横方向に2%以上緩和させながら熱処理させることにより、より熱収縮率の小さいフィルムが得られる。前記のような製造条件を採用することにより、本発明における脂肪族ポリエステル系二軸延伸フィルムの120℃における長手方向の熱収縮率を5%以下、さらには3%以下とすることができる。熱収縮率が5%より大きいと印刷工程においては印刷ずれが発生しやすくなり、ヒートシール時にははしわが発生するのみならず手切れ性が損なわれるため好ましくない。

【0024】本発明においては、基材フィルム層の少なくとも片面に他の層を積層したいわゆる複合フィルムとしてもよい。その方法は特に限定されるものではなく、例えば2軸延伸した脂肪族ポリエステル系フィルムの少なくとも片面に熔融した熱可塑性樹脂をラミネートする方法、1軸延伸したフィルムの少なくとも片面に熔融した熱可塑性樹脂をラミネートし、その積層体をさらに直角方向に延伸する方法、すでに延伸したフィルムを接着剤や粘着剤で貼り合わせる方法など特に限定されるものではない。しかし生産性を考慮すると、表層と中心層の原料は別々の押出機から押出し、1つのダイスに導き未延伸シートを得た後、少なくとも1軸に配向させる、いわゆる共押出し法による積層がもっとも好ましい。

【0025】共押出し法の場合、無機粒子、帯電防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、酸化防止剤などの添加物を表層と中心層とで各々異なるものを含有することにより、要求特性に応じたフィルムを得ることが容易になる。たとえば、滑り性と隠蔽性（不透明性）を両立させるために、表層には中心層よりも粒径の大きい粒子を含有させたり、また、紫外線防止効果と隠蔽性を両立させるために、表層には紫外線防止剤や表面処理をしたルチル型二酸化チタン、中心層には二酸化チタンや炭酸カルシウムなどを含有させることなどが挙げられる。

【0026】また、オフセット印刷やグラビア印刷で使用するインクやトナーの密着性をより良好にするため、フィルム表面に塗布層を設けることができる。塗布層を設ける方法としては、グラビアコート方式、キスコート方式、ディップ方式、スプレイコート方式、カーテンコート方式、エアナイフコート方式、ブレードコート方式、リバースロールコート方式など通常用いられている方法が適用できる。塗布する段階としては、配向処理を行う前の重合体混合物からなる未配向シートの表面からかじめ塗布する方法、1軸方向に配向した空洞含有フィルム表面に塗布し、それを更に直角方向に配向させる方法、配向処理の終了した空洞含有フィルム表面に塗布する方法などのいずれの方法も可能である。

【0027】また、印刷性を改良するために、フィルムにコロナ処理、プラズマ処理、火炎処理などを行ない、フィルムの表面エネルギーを向上させても良い。

【0028】かくして得られた白色フィルムまたはシートは、従来提案されている白色フィルムにくらべて手切れ性や引裂き性が良好であり、さらにオフセット印刷やグラビア印刷で使用するインクやトナーの密着性が良好であるため、包装材料、印刷物や情報記録紙などの基材として好適である。またこの他にもラベル、ポスター、カード、記録用紙、包装材料、インクジェット用紙、ビデオプリンター受像紙、バーコードラベル、バーコードプリンター受像紙、感熱記録紙、地図、無塵紙、表示板、印画紙、化粧紙、壁紙、離型紙、カレンダー、磁気カード、トレーシング紙、感圧記録紙、複写用紙、臨床検査紙などに用いることができる。

【0029】

【実施例】以下、実施例、比較例を挙げて本発明の内容及び効果を具体的に説明するが、本発明は、その要旨を逸脱しない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例における物性の評価方法は以下の通りである。

【0030】(1) 還元粘度 (η_{sp}/C)

ポリマー0.125gをクロロホルム25mlに溶解しウベローデ粘度管を用いて25℃で測定した。単位はdl/gである。

【0031】(2) 熱収縮率

フィルムを幅10mm、長さ250mm取り、200mm間隔で印をつけ5gの一定張力で間隔Aを測定する。続いて、無荷重で30分間、120℃の雰囲気中のオープンに入れた後の印の間隔Bを求め、以下の式によりフィルム長手方向の熱収縮率を求めた。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = (A - B) / A \times 100$$

【0032】(3) 手切れ性

官能試験で行い、幅15mmのテープ状のサンプルを手で切断した際、フィルム端部から容易に手で切断できるものを○、できないものを×とした。

【0033】(4) 全光線透過率

JIS-K6714に準じ、ポイック積分球式H、T、Rメーター（日本精密光学製）を用い、フィルムの全光線透過率（%）を測定した。この値が小さい程、隠ぺい性が高いということを意味する。

【0034】（5）見かけ比重

フィルムを10cm×10cmの正方形に正確に切り出し、その厚みを50点測定して平均厚み t （単位： μ m）を求める。次にサンプルの重量を0.1mgまで測定し、 w （単位：g）とする。そして、下式によって見かけ比重（ g/cm^3 ）を計算した。

$$\text{見かけ比重} = (w/t) \times 100$$

【0035】実施例1

還元粘度2.10dl/gのポリ-L-乳酸80重量%に対し、平均粒径0.6 μ mの炭酸カルシウム20重量%を添加し、Tダイ付き口径30mm押出機を使用して、樹脂温度210℃で押出した後、20℃のチルロールで冷却し、厚さ500 μ mの未延伸フィルムを得た。複数本のセラミックロールによりフィルム温度を80℃に予熱しロール間で延伸速度で縦方向に3.5倍延伸し、次いでテンター式延伸機で横方向に80℃で3.8倍延伸した後、155℃で熱固定した後、135℃で3%横弛緩処理を行った。厚さ45 μ mの延伸フィルムを得た。表1にその物性を示す。

【0036】実施例2

実施例1において、還元粘度2.10dl/gのポリ-L-乳酸80重量%に対し、ポリスチレン樹脂（三井化学製 G797N）を15重量%、アナターゼ型二酸化 *

*チタン（富士チタン製、TA-300）5重量部にし、最終フィルムの厚みを100 μ mとした以外は請求項1と全く同様の方法で白色ポリ-L-乳酸フィルムを得た。

【0037】実施例3

実施例1において、炭酸カルシウムの代わりに、凝集シリカ粒子（富士シリシア（株）製、サイリシア310）を用いた以外は実施例1と全く同様の方法で白色ポリ乳酸フィルムを得た。

10 【0038】比較例1

ポリ乳酸樹脂の代わりに極限粘度0.62のポリエチレンテレフタレート樹脂を用いた以外は、実施例2と全く同様の方法で白色フィルムを得た。得られたフィルムを端部から手で切ることができなかった。

【0039】実施例4～6

実施例1、2、3で得たフィルムに、アクリルポリオール樹脂（大日本インキ化学（株）製、ボンコートHU596）及び架橋剤（大日本インキ化学（株）製、バーノックDN950）を重量比が100：20となるように、トルエン／メチルエチルケトン（＝50／50；体積比）の混合溶媒に混合し、固形分濃度が20重量%の塗布液を固形分量が1g/m²となるようにコートした。乾燥は120℃で1分間とした。得られた塗布フィルムの塗布面とオフセットインキ、UVインキおよびグラビアインキとの接着性は良好であった。

【0040】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
熱収縮率 (%)	2.3	2.4	2.5	0.2
手切れ性	○	○	○	×
光線透過率 (%)	24	8	19	8
見かけ比重 (g/cm ³)	1.25	1.05	1.10	1.07

【0041】

【発明の効果】本発明の脂肪族ポリエステル系フィルムは、生鮮食品、加工食品、医薬品、医療機器、電子部品等の包装用フィルムにおいて重要な特性である印刷鮮明

性を有し、さらに手切れ性及びひねり固定性に優れているため、包装用フィルム、粘着テープなどに有用である。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F071 AA22 AA41 AA44 AB11 AB18
AB24 AB26 AB30 AD02 AE17
AF13 AF29 AH04 BC01 BC07
4F100 AA00A AA08 AH00A AK25
AK41A AR00B AR00C BA02
BA03 BA06 BA10B BA10C
BA13 CA02 DE01A EH46B
EH46C EJ37A EJ38 GB15
JL10A JN08A YY00A
4J002 AA00X BC03X CC19X CF03W
DE106 DE136 DE146 DE236
DG046 DJ006 DJ016 DJ046
FA08X FA086 FD01X FD016
GG02